

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-235288

(43)公開日 平成4年(1992)8月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 26/00		E 7217-4K		
C 22 C 38/00	3 0 3 S	7325-4K		
	38/10	7217-4K		
C 25 D 3/04		8414-4K		
		7371-5E	H 01 F 1/14	Z
			審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平2-418475	(71)出願人 愛知製鋼株式会社 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地
(22)出願日 平成2年(1990)12月29日	(72)発明者 本巣 義信 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製 鋼株式会社内
	(72)発明者 宇佐美 仁克 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製 鋼株式会社内
	(72)発明者 加藤 雅彦 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製 鋼株式会社内
	(74)代理人 弁理士 土川 晃

(54)【発明の名称】高耐食性高飽和磁束密度材料

(57)【要約】

【目的】13Crステンレス鋼以上の優れた耐食性を有し、飽和磁束密度が22000G以上の高耐食性高飽和密度材料を得る。

【構成】重量比でCo:15~70%を含有するFe-Co合金からなる材料の腐食環境に曝される部位にCrめっきを施した後高エネルギービームによりCrめっき層の改質処理を施すことによりFe-Co-Cr合金からなる耐食性合金層を形成した。

【効果】飽和磁束密度が22000G以上のFe-Co合金を用いたので、強力な磁気回路が構成され、めっき層と地金表面とを合金化したので、めっき処理のままに比べ密着性が向上し、13Crステンレス鋼以上の優れた耐食性を確保することができ、さらに合金化により、Crめっき層の磁気特性が改善され、メカトロニクス製品の小型軽量化、高性能化が可能となった。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量比でCo:1.5~7.0%を含有するFe-Co合金からなる部品の腐食環境に曝される部位にCrめっきを施した後高エネルギー一ビームによりCrめっき層の改質処理を施すことにより重量比でCr3.5%以下を含有するFe-Co-Cr合金からなる耐食性合金層を表面に形成したことを特徴とする高耐食性高飽和磁束密度材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は自動車産業、電気産業におけるメカトロニクス製品の高性能化、小型軽量化を可能とし、腐食環境での使用に適し、特に各種電磁弁、歯科用の藝術アッチャメントの高性能化に好適な高耐食性高飽和磁束密度材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、自動車等に搭載されるメカトロニクス製品のうち、優れた耐食性と高い飽和磁束密度を要求される部品には、1.3Crステンレス鋼あるいは1.9Cr-2Moステンレス鋼等の耐食軟磁性ステンレス鋼が用いられていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする問題点】近年、自動車に搭載される各種電磁弁に対しては、高性能化、小型軽量化等の要請から、磁束密度の非常に高い材料が必要になってきている。その理由は、材料の磁束密度が高いと、目的とする磁束を得るために小さな材料で済み同じ寸法で高出力が得られるからである。また、自動車用各種電磁弁で外気と接触する部分は、かなり厳しい腐食環境にさらされると共に、極めて厳しい地域では、一層厳しい腐食環境となるため、さらに耐食性に優れた材料が必要となる。

【0004】さらに、軟磁性材料を適用した応用部品である歯科用磁性アッチャメントは、歯に埋め込むために、非常に小型化が要求され、かつ高い吸引力を必要とするため、非常に高い飽和磁束密度を有する材料が必要となる。その上、口腔という非常に厳しい腐食環境に曝されるため、耐食性についても優れていることが必要である。

【0005】しかるに、従来から使用されている1.3Crステンレス鋼は、飽和磁束密度が1.8000Gであって、磁気特性にやや劣り、耐食性の非常に強い環境では、まだ耐食性が不十分である。また、1.9Cr-2Moステンレス鋼は、耐食性は1.3Crステンレス鋼に比べて優れるものの、飽和磁束密度が1.6000Gとさほど磁気特性に劣る。

【0006】本発明は従来の電磁機器に使用される軟磁性材料の磁気特性および耐食性が不十分であるという問題点に鑑みてなされたものであって、飽和磁束密度が2.2000G以上であって、優れた耐食性を有する高耐食性高飽和磁束密度部品を提供することを目的とする。

## 【0007】

【問題点を解決するための手段】発明者等は、前記問題点を解決するため、従来の耐食軟磁性ステンレス鋼よりも高い飽和磁束密度を有するバーメンジュール(Fe-Co合金)に着目した。しかしながら、この合金は耐食性が劣り、そのままでは使用することができない。そこで、このFe-Co合金にCrを添加して耐食性の改善を試みた。

【0008】先ず、飽和磁束密度2.2000Gを確保できる限界のCr量を添加してFe-3.5Co-5Cr合金を得た。しかし、この合金では必要な飽和磁束密度は確保できるものの、Cr量が少ないため耐食性の向上が充分でなかった。今度は逆にSUS316なみの耐食性を得るために最低のCrを添加してFe-2.5Co-2.5Cr合金を得た。しかし、この合金の飽和磁束密度は1.1000Gであって、磁気特性が極端に低下することが明らかとなった。これらの結果より、耐食性と飽和磁束密度は背反特性であり、冶金的合金開発手法では、前記問題点を解決することが困難であることがわかった。

【0009】そこで、発明者等は耐食性が表面状態に強く依存することに着目し、軟磁性部品の腐食環境に曝される部位の表面にCrめっきを施すことを着想した。しかし、單にCrめっきを施すだけでは、Crめっき層自身が非磁性であるため部品の磁気特性を劣化させる場合があるとともに、Crめっき層は地金との結合力が弱く密着性に問題があり、長期間の使用に不安が残る。

【0010】発明者等は、さらにCrめっき層の密着性と磁気特性の改善について、綿密研究を重ねた結果、高エネルギー一ビームによるめっき層の改質処理によりCrめっき層と地金を溶融混合し、表面に合金層を形成すれば、Crめっき層の密着性が改善できるとともに合金化により磁気特性も改善できて、軟磁性部品の飽和磁束密度を劣化させることなく耐食性を付与することができるこ

と新たに見出して本発明を完成した。

【0011】本発明の高耐食性高飽和磁束密度材料は、重量比でCo:1.5~7.0%を含有するFe-Co合金からなる材料の腐食環境に曝される部位にCrめっきを施した後高エネルギー一ビームによりCrめっき層の改質処理を施すことにより、重量比でCr3.5%以下を含有するFe-Co-Cr系合金からなる耐食性合金層を表面に形成したことを要旨とする。

【0012】本発明のFe-Co合金には、例えばFe-4.9Co-2V、Fe-5.0Cr、Fe-3.5Co、Fe-2.7Co、Fe-3.5Co-0.2Zr等を用いることができる。また、これらFe-Co合金に含有されるC+Nは0.02%以下とすることが好ましい。さらに、必要に応じてV:0.3~8%、Cr:0.3~4%、B:0.01~0.4%、Zr:0.005~0.30%、Si:0.03~0.3%、Ti:0.05~0.30%、Nb:0.005~0.30%、T

3

a : 0.005~0.30%, A1 : 0.03~0.3%のうち1種または2種以上を含有させることができる。

【0013】本発明のFe-Co合金において、Co含有量を15~70%に限定したのは、Co含有量が15%未満では充分な飽和磁束密度が得られないからであり、Co含有量が70%を越えると、材質が硬くなり脆くなつて加工性が悪くなり却つて磁気特性が劣化するからである。

【0014】部品の腐食環境に曝される部位に施されるCrめっき層の厚さおよび改質処理後の耐食性合金層の厚さは、耐食性合金層に穴があき、合金層本来の役目を果たさなくなることのない厚みを有することが必要である。一方、厚過ぎると合金層の強度は向上するが、合金層自体の磁気特性が地金部分に比べ劣るため、部品としての性能が低下するので、耐食性合金層が磁気回路を遮る場合は、必要な強度が得られる最低の厚さとすることが最も好ましい。

【0015】逆に耐食性合金層が磁気回路を遮らない場合は、合金層の厚みが部品性能に影響しないので、特に合金層を薄くする必要はない。従つて、使用環境に応じた充分な厚みとすることが必要である。

【0016】これを図1の本発明を適用した電磁弁の断面図によって説明すると、コイル10はヨーク12に外側を取り巻かれており、ヨーク12の上端はコイル10の上部に押入されたストッパ14に接しており、ヨーク12の下端はコイル10の下部に押入されたシリンダ16に接しており、コイル10の中心でシリンダ16にシャフトをガイドされた弁18がスプリング19によりストッパ14側へ付勢され、コイル10の通電による磁気回路の発生により下方に作動する構造のものであるが、ヨーク12、ストッパ14およびシリンダ16はFe-Co合金からなり、この3つの部品の外気にさらされる部分にCrめっきが施され高エネルギービームによるCrめっき層の改質処理により耐食性合金層20が形成される。この場合磁気回路はコイル10を取り囲む方向にできるので、耐食性合金層20は磁気回路を遮らない。

【0017】また、図2は義歯アタッチメントの断面図を示すが、歯根部に埋設される根面板30に対して垂直な一対のヨーク22の間に希土類磁石の磁石体24を配置し、かつ該磁石体24の下面に非磁性合金のスペーサ26を配置し、ヨーク22とスペーサ26の根面板側を除いてキャップ28で被冠したものであるが、本発明を適用するには、ヨーク22の根面板30側の表面にCrめっきが施されレーザ溶融処理により耐食性合金層20が形成される。この場合ヨーク22と根面板30との間で磁気回路が構成されるので、耐食性合金層20は磁気回路を遮ることとなる。従つて、必要な耐食性を得られる最低限の厚さとして、合金層による磁束の乱れを小さ

4

ぐ抑えることが必要である。

【0018】Crめっき層の表面改質処理に用いられる高エネルギービームは、パルス型レーザまたは連続型レーザ、電子ビームのいずれでも使用することができる。パルスレーザとしては例えばルピー、ガラス、YAGレーザ等が用いられ、連続発光レーザとしては例えばCO<sub>2</sub>、エキシマレーザ等が用いられる。

【0019】表面改質処理によって形成される耐食性合金層のCr含有量は、Crめっき層の厚さと改質処理深さによって決まってくる。両者を適切な値にすることによって、使用環境に応じた耐食性を確保することができる。Cr含有量が増加すると耐食性は向上するが、飽和磁束密度が低下するので、必要以上にCrを含有させないようCrめっき層の厚さ、改質処理深さを決定する必要がある。

【0020】

【作用】本発明の高耐食性高飽和磁束密度材料は、飽和磁束密度が22000G以上のFe-Co合金を用いたので、強力な磁気回路が構成され、高出力を得られるかもしくはより小さな部品で必要とする磁束が得られるので、部品を小型軽量化することができる。

【0021】また、部品の腐食環境に曝される部位にCrめっきを施した後高エネルギービームによるCrめっき層の改質処理を施すことにより、めっき層と地金表面とを合金化したので、耐食性に優れたFe-Co-Cr合金層が形成され、Crめっき層の密着性が向上し、13Crステンレス鋼以上の優れた耐食性を確保することができる。また、ごく表面のみの改質なので、非常に高い飽和磁束密度を保持することができる。さらに合金化により、Crめっき層の磁気特性が改善されたので、単に表面をめっきしただけのものと比較して、優れた飽和磁束密度が得られ、メカトロニクス製品の高性能化、小型軽量化が可能となる。

【0022】

【実施例】(実施例1)表1に示す化学成分を有する発明例および比較例の軟磁性材料を溶製し、試験片を調製した後、耐食性および飽和磁束密度を測定した。耐食性はJISZ2371の塩水噴霧試験法に準拠して実施した。また、磁束密度は外部磁場15kOeにおいて、5mmφ×1mmの試験片について、振動型磁化測定器にて測定した。得られた結果は表1に併せて示した。なお、耐食性的評価は5段階で、5：発錆しなかったもの、4：0~5%が発錆したもの、3：5~25%が発錆したものの、2：25~50%が発錆したものの、1：50%以上が発錆したものであつて、5がSUS316相当、4がSUS304相当、3が13Crステンレス鋼相当の耐食性を示すものである。

【0023】

【表1】

区分	合金番号	合 金 組 成	耐食性	飽和磁束密度(G)
発明例	1	Fe-49Co-2V	1	22600
	2	Fe-35Co-0.8Cr	1	24500
	3	Fe-35Co-0.2Zr	1	24500
	4	Fe-35Co-0.15Ti	1	24500
	5	Fe-48Co-0.1Nb	1	24200
	6	Fe-50.5Co-0.12Ta	1	24200
	7	Fe-22Co-0.08Zr-0.02B	1	22400
	8	Fe-38Co-0.08Ta-0.09Si	1	24100
	9	Fe-55Co-0.4Nb-0.09Si-0.13Al	1	23800
	10	Fe-15Co-0.12r-0.4Nb-0.09Si-0.13Al	1	22500
比較例	11	Fe-18Cr-10Ni	5	0
	12	Fe-13Cr-0.08Ta-1Si-0.18Al-0.2Pb	3	18000
	13	Fe-19Cr-2Mo	4	16000
	14	Fe-35Co-5Cr	1	22000
	15	Fe-25Co-25Cr	5	11000

【0024】表1に示したように、本発明例である合金No. 1～10はCo:15～70%を含有するFe-Co合金であって、飽和磁束密度は22400～24500Gと磁気特性に優れているものの、耐食性の評価は1であって、耐食性が極端に劣る。

【0025】比較例である合金No. 11はSUS316相当のオーステナイト系ステンレスであって、耐食性は5で優れているが飽和磁束密度は0である。合金No. 12は13Crステンレス鋼であって、あまり厳しくない腐食環境であれば、充分な耐食性を有しているが、飽和磁束密度が18000GとFe-Co合金に比べて劣っている。比較例の合金No. 13は19Cr-2Mo鋼であって、耐食性が4であってやや厳しい腐食環境であれば充分な耐食性を有しているものの、磁束密度が16000GとNo. 12の合金に比べさらに低下している。比較例合金No. 14はFe-Co合金の飽和磁束密度が22000Gに保持できる限度までCrを添加したものであるが、耐食性の評価は1であり、Cr含有による耐食性の改善効果が殆ど現れていない。比較例合金No. 15はFe-Co合金の耐食性がSUS3

16相当になるまでCrを添加して得られた合金であるが、磁束密度が11000Gと大きく低下している。

【0026】(実施例2) 実施例1で調製した発明例の1～10合金の表面に表2に示す厚さのCrめっきを施した後レーザ溶融処理を施して表2に示す厚さの耐食性合金層を形成した。なお、高エネルギーbeamとしてYAGレーザを用い、レーザを1本もしくは2本から10本に分岐し、電圧、パルス幅、パルス回数、試料の送り速度、デフォーカス、シールドガス量を最適化した上で処理した。耐食性合金層の化学成分を分析したところ、表2に示すような結果を得た。

【0027】なお、比較例1としてNo. 1合金に50μmのCrめっきを施しただけのもの、および比較例2としてNo. 6合金にPVDにて20μmのCr層を被覆したものを調製した。

【0028】次いで、発明例の耐食性合金層および比較例のCr層の耐食性、飽和磁束密度および密着性について測定した。耐食性および飽和磁束密度の測定は実施例1と同じ方法により行った。また、密着性は、耐食性合金層の表面にNiめっきを施し、Cu-Ni製のリード

ピンをN1めっきを介して半田溶接し、引張試験機にて耐食性合金層の破断強度を求ることにより評価した。得られた結果は表2に併せて示した。

\* [0028]  
[表2]

\*

区分	合金番号	めっき厚さ (μm)	合金層厚さ (μm)	合金層組成(重量%)			合金層特性		
				Co	Cr	その他	耐食性	B <sub>s</sub> (G)	密着性kgf
発明例	1	15	5.6	35.8	26.5	1.3V	5	9400	5以上
	2	8	2.5	24.5	31.4		5	11000	5以上
	3	2	8	26.4	24.1	0.18Zr	5	12100	5以上
	4	0.2	1	29.3	21.5	0.09Ti	4	13800	5以上
	5	8	3.6	38.1	15.8	0.06Nb	3	13000	5以上
	6	3.3	15.0	38.5	23.1	0.07Ta	4	7500	5以上
	7	4.7	2.0	16.5	23.8	0.08Zr 0.01B	5	13900	5以上
	8	1.2	4.2	27.2	28.6	0.04Ta 0.08Si	5	10800	5以上
	9	4.0	1.3	38.0	25.3	0.25Nb 0.08Al	5	5600	5以上
	10	8	4.5	12.3	17.8	0.07Zr	4	16000	5以上
比較例	1	5.0		0	100		5	0	2.3
	6	2.0		0	100		5	0	0.1

[0029] 表2から明らかなように、比較例1および2の耐食性の評価は5であって、非常に優れていたが、飽和磁束密度は0Gと極端に劣り、密着強度は2.3kgfおよび0.1kgfでそれぞれ破断した。

[0030] これに対して、本発明例は耐食性の評価は3~5であって、特に評価5が半数以上を占め、Crめっき層の改質処理条件の最適化により、SUS316相当の優れた耐食性が得ることが可能なことが確認された。飽和磁束密度については、7500~13900Gであって、Crめっき層の0Gに比べ遙に優れた磁気特性の得られていることが判明した。密着性については、いずれも5kgf(5kgfで半田が破壊する)以上であって、すぐれた密着強度が得られていることが確認された。

[0031] (実施例3) 義歯アタッチメント等の高い吸引力を必要とする製品に本発明を適用した場合の効果を確認するため、図4に示すようにSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系の希土類磁石24に、表1のNo.3合金32にCrめっきを施し、30μmの耐食性合金層20を形成させたものを近づけて、ギャップと吸引力の関係を測定した。また、比較のために同じNo.3合金用いCrめっきだけを施した比較例3、および表1のNo.13合金用いた比較例4を調製し、同様の測定を行い、図3に示したような結果を得た。

[0032] 図3に示したように、軟磁性ステンレス鋼

からなる比較例4は吸引力が最も劣った。また、比較例3は本発明例よりも吸引力が劣り、本発明によればヨークの表面に単にCrめっきを施しただけのものに比べ、Crめっき層の改質処理により表面の耐食合金層の磁気特性を改善した結果、より高い吸引力の得られることが確認された。

### [0033]

【発明の効果】本発明の高耐食性高飽和磁束密度材料は、飽和磁束密度が22000G以上のFe-Co合金を用いたので、強力な磁気回路が構成され、高出力を発生することができ、部品を小型軽量化することができる。また、部品の腐食環境に曝される部位にCrめっきを施した後高エネルギービームによる改質処理を施すことにより、めっき層と地金表面とを合金化したので、Crめっき層の密着性が向上し、13Crステンレス鋼相当以上の耐食性を確保することができ、さらに合金化により、Crめっき層の磁気特性が改善されたので、単に表面をめっきしただけのものと比較して、小型の部品で同等の性能を得ることが可能となった。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した電磁弁の断面図である。

【図2】本発明を適用した義歯アタッチメントの断面図である。

【図3】本発明例および比較例のギャップと吸引力との関係を示す線図である。

9

10

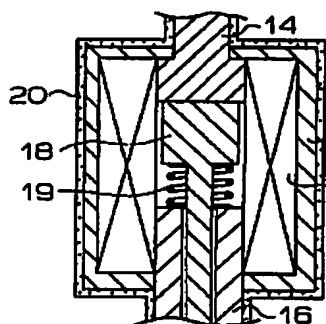
【図4】実施例で用いた磁気吸引力の試験片の断面図である。

## 【符号の説明】

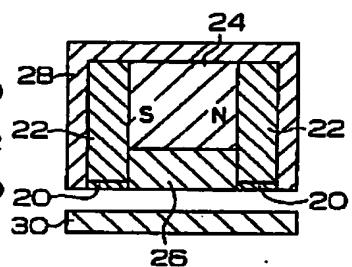
- 10 コイル
- 12 ヨーク
- 14 ストップ
- 16 シリンダ
- 18 弁

- 19 スプリング
- 20 耐食性合金層
- 22 ヨーク
- 24 磁石体
- 26 スペーサ
- 28 キャップ
- 30 根面板

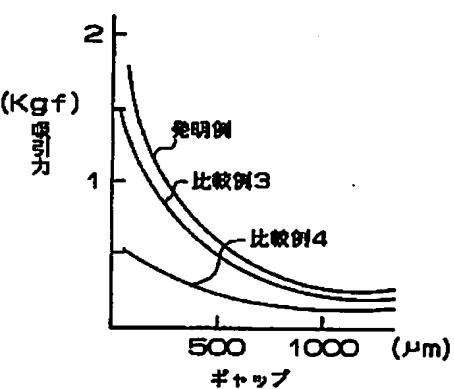
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>s</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 25 D 5/48

6919-4K

H 01 F 1/14

[Claim 1] A high corrosion resistance and high saturation magnetic flux density material, produced by plating Cr on a portion of a component to be exposed to a corrosive environment, the component being composed of an Fe-Co alloy containing 15 to 70 percent by weight of Co, and then subjecting the Cr plating layer to modifying treatment with a high energy beam to form a corrosion-resistant alloy layer composed of Fe-Co-Cr alloy containing 35 percent by weight or less of Cr on a surface.

[0006] The present invention has been made to overcome the problem that the magnetic property and the corrosion resistance of a soft magnetic material used in a conventional electromagnetic device have been insufficient. An object of the present invention is to provide a high corrosion resistance and high saturation magnetic flux density component having excellent corrosion resistance and a saturation magnetic flux density of 22000 G or more.